

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/131442 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 67/29 (2006.01) *C07C 69/58* (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/047012

(22) 国際出願日: 2018年12月20日(20.12.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-250992 2017年12月27日(27.12.2017) JP

(71) 出願人: ライオン株式会社 (**LION CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 常光 研徳 (**JOKO Akinori**); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 昌裕 (**SATO Masahiro**); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 新倉 史也 (**NIKURA Fumiya**); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira et al.**); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID POLYOXYETHYLENE METHYL ETHER

(54) 発明の名称: 脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法

(57) **Abstract:** In this method for producing a fatty acid polyoxyethylene methyl ether, ethylene oxide is added to a fatty acid methyl ester component having as the main component thereof a fatty acid methyl ester having a C18-22 fatty acid residue, said addition taking place in the presence of: at least one alcohol selected from the group consisting of diethylene glycol, ethylene glycol, propylene glycol, ethanol, methanol, and isopropyl alcohol; and a composite metal oxide catalyst.

(57) 要約: 本発明の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法では、ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタノール、メタノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコール、及び複合金属酸化物触媒の存在下で、炭素数18~22の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルを主成分とする脂肪酸メチルエステル成分にエチレンオキシドを付加する。



WO 2019/131442 A1

明 細 書

発明の名称：

脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法に関する。

本願は、2017年12月27日に、日本に出願された特願2017-250992号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルは、非イオン界面活性剤として種々の分野で用いられている。

脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法として、複合金属酸化物触媒の存在下で、脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドを付加する方法が知られている。固体である複合金属酸化物触媒は通常、反応後の生成物から固液分離によって除去される。

反応後の固液分離を不要とするために、アルキレンオキサイド付加物の製造に際し、複合金属酸化物触媒と共に、グリセリン等の多価アルコールを存在させる方法が提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2007/113985号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 複合金属酸化物触媒の存在下で脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドを付加する場合、反応初期に誘導期があり、反応時間が長くなる問題がある。誘導期は、触媒活性発現に時間を要するために生じるもので、反応工程時間の延長につながる。

特許文献 1 には、多価アルコールの使用量が多くなると、反応初期の触媒活性発現に長時間を有すること、つまり誘導期が長くなることが記載されている。

[0005] 本発明は、複合金属酸化物触媒の存在下で脂肪酸メチルエステルにエチレンオキシドを付加する際の誘導期を低減できる脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の態様を有する。

〔1〕ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタノール、メタノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルコール、及び複合金属酸化物触媒の存在下で、炭素数 18～22 の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルを主成分とする脂肪酸メチルエステル成分にエチレンオキシドを付加する、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

〔2〕前記炭素数 18～22 の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルの少なくとも一部が不飽和脂肪酸残基を有する〔1〕の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

〔3〕前記炭素数 18～22 の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルが、炭素数 18 の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルを含む〔1〕又は〔2〕の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

〔4〕前記脂肪酸メチルエステル成分が、パーム油、パーム核油、ヤシ油もしくは大豆油の炭素数 18 留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物、菜種油の炭素数 18～22 留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物、又はそれらの 2 以上の混合物である〔1〕～〔3〕のいずれかの脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

〔5〕前記アルコールの量が、前記脂肪酸メチルエステル成分及び前記エチレンオキシドの合計質量に対し、0.06～0.25 質量%である〔1〕～〔4〕のいずれかの脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方

法。

〔6〕前記複合金属酸化物触媒の量が、前記脂肪酸メチルエステル成分及び前記エチレンオキシドの合計質量に対し、0.1～0.2質量%である〔1〕～〔5〕のいずれかの脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

〔7〕前記複合金属酸化物触媒が、金属水酸化物により表面改質されている〔1〕～〔6〕のいずれかの脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

〔8〕前記金属水酸化物の量が、前記複合金属酸化物触媒の質量に対して2～4質量%である〔7〕の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、複合金属酸化物触媒の存在下で脂肪酸メチルエステルにエチレンオキシドを付加する際の誘導期を低減できる脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0008] 本明細書及び特許請求の範囲において、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

[0009] 本発明の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法は、アルコール及び複合金属酸化物触媒の存在下で、脂肪酸メチルエステル成分にエチレンオキシドを付加する工程（付加工程）を有する。

付加工程の後、必要に応じて、付加工程で生成した生成物を精製する工程（精製工程）を行ってもよい。

[0010] （アルコール）

アルコールは、誘導期の低減のために使用される。

アルコールは、ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタノール、メタノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種である。これらのアルコールは1種を単独で

使用してもよく2種以上を併用してもよい。

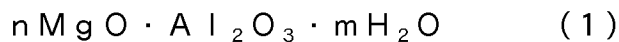
アルコールとしては、ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコールが好ましく、誘導期の低減効果に優れる点で、ジエチレングリコールがより好ましい。

[0011] (複合金属酸化物触媒)

複合金属酸化物触媒としては、例えば、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Co^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 等の金属イオンの1種以上が添加された酸化マグネシウム（例えば特公平6-15038号公報、特開平7-227540号公報、特開平6-198169号公報、特開平6-182206号公報、特開平5-170688号公報に記載のもの）；焼成ハイドロタルサイト（例えば特開平2-71841号公報に記載のもの）、水酸化アルミニウム・マグネシウム焼成物（例えば特開平8-268919号公報に記載のもの）等のアルミニウム-マグネシウム系複合金属酸化物触媒；等が挙げられる。これらの複合金属酸化物触媒は1種を単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

複合金属酸化物触媒は典型的には粒子状である。以下、粒子状の複合金属酸化物触媒を触媒粒子ともいう。

[0012] 水酸化アルミニウム・マグネシウム焼成物としては、具体的には、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。水酸化アルミニウム・マグネシウム焼成物は、水酸化アルミニウムと水酸化マグネシウムとの共沈物を焼成することによって得ることができる。



式(1)中、 n 及び m はそれぞれ正の数である。

n は、1~3が好ましく、2.5程度が特に好ましい。

m は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できる。

[0013] 焼成ハイドロタルサイトや水酸化アルミニウム・マグネシウム焼成物を得る際の焼成条件のうち焼成温度は、目的に応じて適宜選択することができるが、触媒活性発現と副生物の生成量抑制の点から、400~950℃が好ま

しく、800～900℃がより好ましい。焼成時間は、適宜選択することができるが、前述の範囲で焼成を行う場合には、例えば2～4時間である。

焼成温度が低すぎると、触媒活性が低下するという問題や副生物の生成量が多くなるという問題がある。一方、焼成温度が高すぎると、触媒活性が低下するという問題がある。すなわち触媒の焼成条件は、触媒活性を高く保つことと、副生物量を低減させることとの2つの観点から適切に管理することが望ましい。

焼成の際、触媒粒子の比表面積を工程管理の指標とすることができる。

[0014] 触媒粒子の比表面積は、例えば100～200 m²/gであってよい。

触媒粒子の比表面積は、BET比表面積測定装置（柴田科学株式会社製表面積測定装置SA-1000等）で測定した値である。

触媒粒子の平均粒子径は、特に制限は無く、例えば10～1000 μmであってよい。

触媒粒子の平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（HORIBA社製LA-920）を使用し、アセトニトリルを分散媒として測定したメジアン径である。

エチレンオキサイド付加反応時には、例えば触媒粒子内部での反応熱の蓄積や高分子量副生物の生成、急激な圧力差の発生、攪拌翼等による機械的な剪断等によって触媒粒子が崩壊するため、触媒の平均粒子径は変動し得る。さらには、多価アルコールによって触媒がさらに微細化する場合もある。従って、反応後の生成物中に含まれる触媒の平均粒子径は、例えば0.1～500 μmであり得る。

[0015] 複合金属酸化物触媒は、金属水酸化物により表面改質されていることが好ましい。金属水酸化物により表面改質された複合金属酸化物触媒を使用して反応を行うと、残存する未反応脂肪酸メチルエステル量が少なく、エチレンオキサイド付加モル数分布が狭い（ナロー率が高い）脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルを得ることができる。金属水酸化物は、複合金属酸化物触媒表面に高密度に存在する活性酸点を選択的に部分被毒（失活）する。

金属水酸化物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。

[0016] 金属水酸化物による複合金属酸化物触媒の表面改質は、例えば特開平 8-169860 号公報、特開平 8-169861 号公報に記載の方法により実施できる。

表面改質に用いる金属水酸化物の量は、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、複合金属酸化物触媒（未改質の複合金属酸化物触媒）の質量に対し、1~4 質量%が好ましく、2~4 質量%がより好ましく、2~3 質量%が特に好ましい。金属水酸化物の量が前記下限値以上であると、表面改質による効果が十分に得られる。金属水酸化物の量が前記上限値以下であると、複合金属酸化物触媒の性能が良好で、付加反応の反応時間を短くできる。

[0017] (脂肪酸メチルエステル成分)

脂肪酸メチルエステル成分は、少なくとも 1 種の脂肪酸メチルエステルからなる成分であって、炭素数 18~22 の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステル（以下、「C18~22 脂肪酸メチルエステル」ともいう。）を主成分とする。C18~22 脂肪酸メチルエステルを主成分とすることにより、前記アルコールによる誘導期の低減効果が得られる。

脂肪酸メチルエステル成分は、C18~22 脂肪酸メチルエステルのみからなるものであってもよく、C18~22 脂肪酸メチルエステルと他の脂肪酸メチルエステルとの混合物であってもよい。他の脂肪酸メチルエステルとしては、炭素数 10~17 の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルが好ましい。すなわち、脂肪酸メチルエステル成分を構成する脂肪酸メチルエステルは、炭素数 10~22 の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルであることが好ましい。

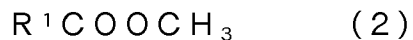
「脂肪酸残基」とは、脂肪酸のカルボキシ基から OH を除いた基を意味する。

「主成分」とは、脂肪酸メチルエステル成分の総質量に対し、C18~2

2 脂肪酸メチルエステルの割合が 50 質量%以上であることを意味する。

脂肪酸メチルエステル成分の総質量に対し、C18～22 脂肪酸メチルエステルの割合は、85 質量%以上が好ましく、95 質量%以上がより好ましい。この割合の上限は特に限定されず、100 質量%であってもよい。

[0018] 脂肪酸メチルエステル成分は、下記式 (2) で表される脂肪酸メチルエステルからなり、前記式 (2) 中の R¹ が炭素数 17～21 の飽和又は不飽和炭化水素基である C18～22 脂肪酸メチルエステルを主成分とすることが好ましい。この脂肪酸メチルエステル成分は、前記式 (2) 中の R¹ が炭素数 9～16 の飽和又は不飽和炭化水素基である脂肪酸メチルエステルを含んでも含まなくてもよい。



式 (2) 中、R¹ は炭素数 9～21 の飽和又は不飽和炭化水素基である。したがって、式 (2) で表される脂肪酸メチルエステルが有する脂肪酸残基 (R¹CO) の炭素数は 10～22 である。

[0019] 飽和又は不飽和炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状であることが好ましい。

不飽和炭化水素基は、二重結合、三重結合等の炭素原子間の不飽和結合を含む。不飽和炭化水素基の不飽和結合の数は、例えば 1～3 である。

[0020] 脂肪酸メチルエステル成分中の C18～22 脂肪酸メチルエステルは 1 種でもよく 2 種以上でもよい。

C18～22 脂肪酸メチルエステルの少なくとも一部は、不飽和脂肪酸残基 (R¹ が炭素数 17～21 の不飽和炭化水素基である R¹CO) を有することが好ましい。つまり脂肪酸メチルエステル成分は、炭素数 18～22 の不飽和脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルを含むことが好ましい。これにより、誘導期の低減効果がより優れる。

炭素数 18～22 の不飽和脂肪酸残基は典型的には二重結合を 1～3 個含む。

[0021] C18～22 脂肪酸メチルエステルの総質量に対し、不飽和脂肪酸残基を

有するC18～22脂肪酸メチルエステルの割合（以下、「C18～22不飽和脂肪酸残基率」ともいう。）は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、88質量%以上がさらに好ましい。C18～22不飽和脂肪酸残基率が前記下限値以上であると、誘導期の低減効果がより優れる。C18～22不飽和脂肪酸残基率の上限は特に限定されないが、製造又は入手の容易さの点では、95質量%以下が好ましい。

C18～22不飽和脂肪酸残基率は、例えば70～95質量%であってよく、さらには80～95質量%であってよく、さらには88～95質量%であってよい。

C18～22不飽和脂肪酸残基率は、既知の値を用いてもよく、公知の方法、例えばAglient社製のHP-INNOWaxカラムを用いたガスクロマトグラフにより測定した値を用いてもよい。

[0022] C18～22脂肪酸メチルエステルは、炭素数18の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステル（以下、「C18脂肪酸メチルエステル」ともいう。）を含むことが好ましい。

C18脂肪酸メチルエステルの含有量は、C18～22脂肪酸メチルエステルの総質量に対し、50質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、99質量%以上がさらに好ましい。この含有量の上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

また、C18脂肪酸メチルエステルの少なくとも一部は不飽和脂肪酸残基を有することが好ましい。C18脂肪酸メチルエステルの総質量に対し、不飽和脂肪酸残基を有するC18脂肪酸メチルエステルの割合（以下、「C18不飽和脂肪酸残基率」ともいう。）は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、88質量%以上がさらに好ましい。この割合の上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

[0023] 脂肪酸メチルエステル成分としては、例えば、パーム油、パーム核油、ヤシ油もしくは大豆油の炭素数18留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物、菜種油の炭素数18～22留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物、それら

の2以上の混合物等を使用できる。

上記の中でも、リノール酸残基数やリノレン酸残基数が少なく酸化耐性に優れる点で、パーム油、パーム核油もしくはヤシ油の炭素数18留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物、又はそれらの2以上の混合物が好ましく、炭素数18留分の割合が多く入手しやすい点で、パーム油の炭素数18留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物がより好ましい。

より長鎖長で不飽和脂肪酸残基数が高い脂肪酸メチルエステルを使用する場合は、菜種油の炭素数18～22留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物を使用することができる。

これらの脂肪酸メチルエステル混合物は、公知の製造方法により得られるものが用いられてもよいし、市販品が用いられてもよい。

[0024] (付加工程)

付加工程では、前記アルコール及び前記複合金属酸化物触媒の存在下で、前記脂肪酸メチルエステル成分にエチレンオキサイドを付加する。

[0025] 付加工程で使用する前記アルコールの量は、前記脂肪酸メチルエステル成分及びエチレンオキサイドの合計質量に対し、0.06～0.25質量%が好ましく、0.10～0.20質量%がより好ましい。前記アルコールの量が前記下限値以上であると、誘導期の低減効果が得られやすい。前記アルコールの量が前記上限値以下であると、付加工程後に精製工程を行う場合に、精製時間を短くできる。

[0026] 付加工程で使用する前記複合金属酸化物触媒の量は、前記脂肪酸メチルエステル成分及びエチレンオキサイドの合計質量に対し、0.1～0.2質量%が好ましく、0.10～0.15質量%がより好ましい。前記複合金属酸化物触媒の量が前記下限値以上であると、反応速度が速く、反応時間を短くできる。前記複合金属酸化物触媒の量が前記上限値以下であると、付加工程後に精製工程を行う場合に、精製時間を短くできる。なお、複合金属酸化物触媒が金属水酸化物により表面改質されている場合、前記複合金属酸化物触媒の量は、未改質の状態での量である。

[0027] 付加工程で使用するエチレンオキシドの量は、使用する前記脂肪酸メチルエステルの種類、得ようとする脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルに要求される性能等に応じて適宜選択することができるが、前記脂肪酸メチルエステルの1モルに対して、1～50モルが好ましく、3～30モルがより好ましく、5～20モルが特に好ましい。

[0028] 付加工程では、前記複合金属酸化物触媒と前記アルコールとを接触させた後、それらの存在下で前記脂肪酸メチルエステル成分にエチレンオキシドを付加することが好ましい。

前記複合金属酸化物触媒と前記アルコールとを接触させるには、例えば、前記複合金属酸化物触媒と前記アルコールと混合すればよい。このとき、前記脂肪酸メチルエステル成分を共に混合してもよく、必要に応じて、前記複合金属酸化物触媒を表面改質するために、前記金属水酸化物を共に混合してもよい。

[0029] 付加工程の好ましい一態様では、まず、前記脂肪酸メチルエステル成分、前記複合金属酸化物触媒及び前記アルコール、必要に応じてさらに前記金属水酸化物を、それぞれ前記好ましい範囲内となるような量で、反応器内に導入して仕込み、攪拌、混合しながら前記反応器内を窒素で置換した後、加熱減圧条件下で脱水を行う。次いで、前記反応器内の温度及び圧力を調整し、エチレンオキシドを、前記好ましい範囲内となるような量で、所定の速度で導入（供給）する。これにより、エチレンオキシドの付加反応が進行し、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルが生成する。エチレンオキシドの導入後、必要に応じて、熟成反応を行ってもよい。

[0030] 前記反応器としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、オートクレーブ等の、一般的な攪拌槽型回分式の反応器が挙げられる。

前記の各成分の前記反応器への導入方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記複合金属酸化物触媒については、前記反応器を減圧にした状態で、前記触媒を粉体の状態のまま吸引して導入

する方法が、発生する圧力差から触媒粒子の微細化が更に促進される点で、好ましい。

[0031] 前記反応器内を窒素で置換する際の温度は、目的に応じて適宜選択することができるが、0～90℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。前記温度が前記下限値以上であると、仕込んだ原料の流動化状態が良好で、前記複合金属酸化物触媒と前記アルコールとが十分に接触し、前記アルコールによる効果が得られやすい。前記温度が前記上限値以下であると、仕込んだ原料中に含まれる水分が前記複合金属酸化物触媒表面と相互作用を起こしにくく、所望の触媒性能が得られやすい。

前記反応器内を窒素で置換する際の圧力は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0032] 加熱減圧条件下で脱水を行う際の温度は、目的に応じて適宜選択することができるが、70～150℃が好ましく、90～130℃がより好ましい。前記温度が前記下限値以上であると、十分な脱水効果が得られ、残った水分が副生物生成の原因となったり触媒の反応性を悪化させたりすることを抑制できる。前記温度が前記上限値以下であると、仕込んだ原料が反応系外に留出することを抑制できる。

加熱減圧条件下で脱水を行う際の圧力は、目的に応じて適宜選択することができるが、13kPa以下が好ましく、4kPa以下がより好ましい。前記圧力が前記上限値以下であると、十分な脱水効果が得られ、残った水分が副生物生成の原因となったり触媒の反応性を悪化させたりすることを抑制できる。前記圧力の下限は特に限定されず、例えば4kPaであってよい。

[0033] エチレンオキサイドを前記反応器内に導入（供給）してエチレンオキサイド付加反応を行う際の反応温度は、使用する触媒の活性等に応じて適宜選択することができるが、120～230℃が好ましく、150～200℃がより好ましい。前記温度が前記下限値以上であると、触媒活性が十分に高くなり、反応時間を短くできる。前記温度が前記上限値以下であると、反応原料や生成物の分解が発生しにくい。

[0034] エチレンオキサイドを前記反応器内に導入（供給）してエチレンオキサイド付加反応を行う際の反応圧力は、反応温度、使用する触媒の活性等に応じて、また、上限圧という意味では使用する反応器の耐圧設計等に応じて、通常実施されている公知の範囲内で、適宜選択することができる。例えば、上限圧として、0.1～2.0 MPaが好ましく、0.2～1.0 MPaがより好ましい。

[0035] エチレンオキサイドを前記反応器内に導入（供給）してエチレンオキサイド付加反応を行う際の、前記反応器へのエチレンオキサイドの導入速度（供給速度）は、目的に応じて適宜選択することができるが、下記式（3）で示されるFの値（/分）が0.01～0.07を満足するように、エチレンオキサイドの供給速度V_aを制御することが好ましい。

$$F = V_a / M_p \quad (3)$$

式（3）中、V_aは、反応に供するエチレンオキサイドの供給速度（モル/分）であり、M_pは、反応によって生成する脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの量（モル）である。

前記Fの値が前記下限値以上であると、反応時間を十分に短くできる。前記Fの値が前記上限値以下であると、エチレンオキサイドの供給速度が触媒活性に対して十分に遅く、反応器内圧力が好ましい上限値を超えることを抑制できる。また、副生物である高分子量のポリエチレングリコールの生成を抑制できる。

付加工程における反応時間は、例えば3～8時間である。

反応時間とは、誘導期の終了時から、エチレンオキサイドの全量を導入し終えるまでの期間である。誘導期とは、反応器へのエチレンオキサイドの導入開始時から、反応器内の圧力低下が見られるまでの期間である。

[0036] 付加工程での生成物には、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルのほか、前記複合金属酸化物触媒、前記アルコール等が含まれる。また、未反応の脂肪酸メチルエステルや、副生物であるポリエチレングリコールが含まれることがある。

前記複合金属酸化物触媒が、実質的に粒子として扱う必要のある大きさ（例えば平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ 超）で生成物中に含まれている場合は、後述する精製工程で除去することが好ましい。前記複合金属酸化物触媒が、実質的に粒子として扱う必要のない大きさ（例えば平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以下）まで微細化されている場合は、精製工程で除去しなくてもよい。

[0037] （精製工程）

精製工程では、付加工程で得た生成物を精製する。

精製工程では、例えば、前記生成物中の前記複合金属酸化物触媒、ポリエチレングリコールを除去する。

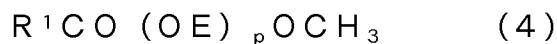
前記生成物の精製は、公知の方法により実施できる。例えば前記生成物に水、必要に応じてクエン酸、リンゴ酸等を添加して、副生物であるポリエチレングリコール等を凝集させた後、ろ過、遠心分離等の固液分離によって前記複合金属酸化物触媒、前記ポリエチレングリコール等を除去できる。

[0038] 上記のようにして、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルが得られる。脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルにおけるエチレンオキサイドの平均付加モル数は、典型的には、付加工程で使用したエチレンオキサイドの、脂肪酸メチルエステル成分 1 モル当たりのモル数と同じである。

脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルとしては、原料の脂肪酸メチルエステル成分の脂肪酸残基に対応したものが得られる。脂肪酸メチルエステル成分は C 18 ~ 22 脂肪酸メチルエステルを主成分とするので、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルは、炭素数 18 ~ 22 の脂肪酸残基を有する脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルを主成分とする。また、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの総モル数に対する炭素数 18 ~ 22 の脂肪酸残基を有する脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルのモル数の割合は、脂肪酸メチルエステル成分の総モル数に対する C 18 ~ 22 脂肪酸メチルエステルのモル数の割合と同じである。

例えば前記脂肪酸メチルエステル成分が、前記式 (2) で表される脂肪酸メチルエステルからなり、前記式 (2) 中の R¹ が炭素数 17 ~ 21 の飽和又

は不飽和炭化水素基であるC₁₈～C₂₂脂肪酸メチルエステルを主成分とする場合、下記式(4)で表される化合物からなり、前記式(4)中のR¹が炭素数17～21の飽和又は不飽和炭化水素基である化合物を主成分とする脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルが得られる。前記脂肪酸メチルエステル成分が、前記式(2)中のR¹が炭素数9～16の飽和又は不飽和炭化水素基である脂肪酸メチルエステルも含む場合、得られる脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルは、前記式(4)中のR¹が炭素数9～16の飽和又は不飽和炭化水素基である化合物も含む。



式(4)中、R¹及びR²は前記と同義であり、Eはエチレン基であり、pは正の整数である。

(OE)_pは、エチレンオキサイドの付加によって形成される。pはエチレンオキサイドの平均付加モル数に相当する。

[0039] 前記脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルにおいて、エチレンオキサイドの平均付加モル数は、前記脂肪酸メチルエステル1モル当り、1～50モルが好ましく、3～30モルがより好ましく、5～20モルがさらに好ましい。

前記脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルを非イオン界面活性剤として用いる場合、前記脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルは、そのHLB(グリフィン法)が3～20となる構造を有することが好ましい。

[0040] 前記脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルにおいて、エチレンオキサイドの付加モル数が異なる化合物(エチレンオキサイド付加体)の分布の割合を示すナロー率は、30～75質量%が好ましく、45～60質量%がより好ましい。ナロー率が高いほど、つまり分布が狭いほど、低温での溶解性に優れる。また、ナロー率が高いほど、原料である脂肪酸メチルエステル及びエチレンオキサイドの付加モル数が少ない(例えば1～2)エチレンオキサイド付加体が少なくなり、臭気が少なくなる。

ナロー率は、後述する実施例に記載の方法により求められる。ナロー率は

、例えば、複合金属酸化物触媒の表面改質に用いる金属水酸化物の量によって制御することができる。

[0041] 脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの用途は特に限定されず、例えば、家庭用、工業用、農業用等の分野で、界面活性剤、洗浄剤、乳化剤、分散剤、油相成分調整剤、浸透剤、古紙再生脱墨剤、農業用展着剤等に利用できる。

[0042] 以上説明した本発明の製造方法にあつては、C 18～22脂肪酸メチルエステルを主成分とする脂肪酸メチルエステル成分と特定のアルコールとを組み合わせているため、反応初期の誘導期を低減できる。例えば、後述する実施例に示す方法で測定される誘導期を0.5時間未満、さらには0.25時間未満にできる。誘導期を低減できるため、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造時間を短縮できる。

また、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルのナロー率を高めるために、前記複合金属酸化物触媒を前記金属水酸化物により表面改質する場合、前記アルコールを用いることにより、前記アルコールを添加しない場合やグリセリンを添加する場合に比べて、前記金属水酸化物の使用量を少なくしても、高いナロー率を得ることができる。前記金属水酸化物の使用量を少なくすることで、付加反応の反応速度の低下、それに伴う反応時間の延長を抑制できる。

従来、複合金属酸化物触媒の存在下で脂肪酸メチルエステル成分にエチレンオキサイドを付加する際には、反応初期に誘導期があつた。具体的には、反応器へのエチレンオキサイドの導入開始後、複合金属酸化物触媒の発現に時間を要し、反応器内の圧力が低下しない（エチレンオキサイドの反応が進まない）期間があつた。

前記アルコールの代わりにグリセリンを用いた場合は、脂肪酸メチルエステル成分がC 18～22脂肪酸メチルエステルを主成分としていても、誘導期が長くなる。前記アルコールを用いていても、前記脂肪酸メチルエステル成分の代わりに、脂肪酸残基の炭素数が12の脂肪酸メチルエステルを主成

分とする脂肪酸メチルエステル成分を用いた場合には、誘導期が長くなる。

実施例

[0043] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本実施例において「%」、「部」はそれぞれ、特に断りがない限り「質量%」、「質量部」を示す。

本実施例において使用した原料は下記の通りである。

[0044] <使用原料>

パステルM182（商品名）：ライオンケミカル株式会社製（パーム油由来の炭素数18留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物。C16/C18：0/C18：1/C18：2=3/10/70/17（質量比））。Cの後の数値は脂肪酸残基の炭素数を示す。「C18：X」の「X」は、脂肪酸残基中の二重結合の数を示す。

パステルM12（商品名）：ライオンケミカル株式会社製（パーム核油由来の炭素数12留分由来の脂肪酸メチルエステル。）

複合金属酸化物触媒：下記製造例1で得た水酸化アルミニウム・マグネシウム焼成物。

グリセリン：関東化学株式会社製。

ジエチレングリコール：関東化学株式会社製。

KOH：関東化学株式会社製。

クエン酸一水和物：関東化学株式会社製。

KCフロック W-50S（商品名）：日本製紙株式会社製。

ハイフロスーパーセル（商品名）：和光純薬工業株式会社製。

[0045] <製造例1：複合金属酸化物触媒の調製>

2. $5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ からなる化学組成の水酸化アルミニウム・マグネシウム（協和化学工業社製、KW-300）を 900°C で3時間焼成してマグネシウム・アルミニウム複合金属酸化物触媒粉末を得た。

[0046] <実施例1>

（エチレンオキサイドの付加）

4 Lオートクレーブ中にパステルM182の1005 g、複合金属酸化物触媒の2.5 g、ジエチレングリコールの3.13 g、40% KOH水溶液の0.1875 g（複合金属酸化物触媒に対するKOH換算量で3%）を仕込み、25℃にて、攪拌混合しながらオートクレーブ内を窒素で置換した後、昇温し、100℃にて、減圧下（1.33 kPa）で30分間、脱水を行った。次いで、180℃にて、反応圧力上限を0.6 MPaとし、エチレンオキサイド1489 g（パステルM182に対して10倍モル相当）を導入した。更に30分間攪拌し熟成反応を行った後、室温（25℃）まで冷却し、エチレンオキサイド平均付加モル数が10の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテル（MEE）を含む生成物を得た。得られた生成物はオートクレーブから抜き出した。

[0047]（生成物の精製）

攪拌器と温調装置を備えた圧力容器に上記生成物の1200 gを入れ、80℃に加温した。次いで、イオン交換水の63 gを加え、水希釈物を得た。得られた水希釈物に対して、pH（一部をサンプリングし、エチレンオキサイド付加物濃度が5%になるように蒸留水により希釈した希釈物のpH）が7.6となるようにクエン酸一水和物を添加してpH調整を行い、80℃を維持したまま15分間攪拌した。次いで、ろ過助剤としてハイフロスーパーセルの3.88 g（対水希釈物0.3%）、KCフロック W-50Sの6.31 g（対水希釈物0.5%）を添加し、15分間攪拌した。次いで、ろ過助剤の入った水希釈物200 gをとり、そこにプレコート剤としてハイフロスーパーセルの0.25 g（ろ過面積に対して0.2 kg/m²）、KCフロック W-50Sの1.25 g（ろ過面積に対して1.0 kg/m²）を添加し、均一に分散させた後、ろ材（金属メッシュ型フィルター）に対してプレコートを行った。プレコートを行ったろ材を用い、残りの水希釈物の本ろ過を行い、複合金属酸化物触媒をろ別除去して精製物を得た。

[0048]（ナロー率の測定）

得られた精製物について、下記測定条件で、高速液体クロマトグラフィー

(HPLC)により、エチレンオキシドの付加モル数が異なるエチレンオキシド付加体の分布を測定し、下記式(5)によりMEEのナロー率を算出した。結果を表1に示す。

[0049] [HPLCによるエチレンオキシド付加体の分布の測定条件]

装置：LC-6A（株式会社島津製作所製）、
 検出器：SPD-10A、
 測定波長：220nm、
 カラム：Zorbax C8（DuPont株式会社製）、
 移動相：アセトニトリル／水＝60／40（体積比）、
 流速：1mL／分、
 温度：20℃。

[0050] [数1]

$$\text{ナロー率} = \sum_{i=n_{\max}-2}^{i=n_{\max}+2} Y_i \quad \dots \text{式(5)}$$

[0051] 上記式(5)中、 n_{\max} は、全体のエチレンオキシド付加体中に最も多く存在するエチレンオキシド付加体のエチレンオキシドの付加モル数を示す。

i はエチレンオキシドの付加モル数を示す。

Y_i は、全体のエチレンオキシド付加体に対するエチレンオキシドの付加モル数が*i*であるエチレンオキシド付加体の割合（質量％）を示す。

[0052] (誘導期、反応時間、精製時間)

前記エチレンオキシドの付加における誘導期及び反応時間を以下の基準で測定した。また、前記生成物の精製における精製時間を以下の基準で測定した。結果を表1に示す。

誘導期：オートクレーブへのエチレンオキシドの導入開始時から、オートクレーブ内の圧力低下が見られるまでの期間。

反応時間：誘導期の終了時から、エチレンオキシドの全量を導入し終えるまでの期間。

精製時間：水希釈物の本ろ過の開始時から、水希釈物の全量をろ過し終えるまでの期間。

[0053] <実施例2～10、比較例1～5>

アルコールの種類又は量、脂肪酸メチルエステル成分の種類、複合金属酸化物触媒の量（以下、「触媒量」ともいう。）、40%KOH水溶液の量（以下、「アルカリ量」ともいう。）を表1～3に示すようにしたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、ナロー率、誘導期、反応時間、精製時間を測定した。結果を表1～3に示す。

表1～3中、「C18」はパステルM182を示し、「C12」はパステルM12を示す。アルコール量及び触媒量は、脂肪酸メチルエステル成分及びエチレンオキシドの合計質量に対する割合である。アルカリ量は、複合金属酸化物触媒に対するアルカリ金属水酸化物（KOH）の量を示す。

[0054] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
条件	脂肪酸メチルエステル成分	C18	C18	C18	C18	C18
	アルコール	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG
	アルコール量(%)	0.125	0.06	0.25	0.125	0.125
	触媒量(%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	アルカリ量(%対触媒)	3	3	3	2	4
評価	ナロー率(%)	55	55	55	46	73
	誘導期(h)	0	0	0	0	0
	反応時間(h)	4.5	4.5	4.5	4	5
	精製時間(h)	5	4.5	5.5	5	5

[0055] [表2]

		実施例6	比較例1	比較例2	実施例7	実施例8
条件	脂肪酸メチルエステル成分	C18	C18	C18	C18	C18
	アルコール	DEG	グリセリン	グリセリン	DEG	DEG
	アルコール量(%)	0.125	0.125	0.125	0.125	0.5
	触媒量(%)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
	アルカリ量(%対触媒)	3	3	4	1	3
評価	ナロー率(%)	55	42	60	33	55
	誘導期(h)	0	2<	2<	0	0
	反応時間(h)	3.5	10<	10<	3.5	5
	精製時間(h)	5	5	5	5	7

[0056]

[表3]

		実施例9	実施例10	比較例3	比較例4	比較例5
条件	脂肪酸 メチルエステル成分	C18	C18	C12	C12	C18
	アルコール	DEG	DEG	DEG	なし	なし
	アルコール量(%)	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
	触媒量(%)	0.3	0.05	0.1	0.1	0.1
	アルカリ量(%対触媒)	3	3	3	3	3
評価	ナロー率(%)	55	55	55	50	50
	誘導期(h)	0	0	2	0.5	0.5
	反応時間(h)	3	8	4.5	6	6
	精製時間(h)	7	4.5	5	5	7

[0057] 実施例1、比較例3～5の対比から、脂肪酸メチルエステル成分がC18～22脂肪酸メチルエステルを主成分とする場合、前記アルコールによって誘導期が消失すること、脂肪酸メチルエステル成分がC12脂肪酸メチルエステルを主成分とする場合、前記アルコールはむしろ誘導期を助長することがわかる。

比較例1、5の対比から、グリセリンでは誘導期はむしろ助長されることがわかる。

実施例1～3、8、比較例5の対比から、前記アルコールによって反応時間が短くなり、一方で精製時間が長くなることがわかる。

実施例1、4、5、7及び比較例1、2、5の対比から、前記アルコールを用いることによって、グリセリンを用いる場合に比べ、少ないアルカリ量で、反応速度を低下させずに高いナロー率が得られることがわかる。

実施例1、6、9、10の対比から、触媒量は誘導期には影響しないこと、触媒量が増えると、反応速度は速くなるが精製時間が長くなることがわかる。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明によれば、複合金属酸化物触媒の存在下で脂肪酸メチルエステルにエチレンオキサイドを付加する際の誘導期を低減できる脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタノール、メタノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種のアアルコール、及び複合金属酸化物触媒の存在下で、炭素数18～22の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルを主成分とする脂肪酸メチルエステル成分にエチレンオキシドを付加する、脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。
- [請求項2] 前記炭素数18～22の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルの少なくとも一部が不飽和脂肪酸残基を有する請求項1に記載の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。
- [請求項3] 前記炭素数18～22の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルが、炭素数18の脂肪酸残基を有する脂肪酸メチルエステルを含む請求項1又は2に記載の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。
- [請求項4] 前記脂肪酸メチルエステル成分が、パーム油、パーム核油、ヤシ油もしくは大豆油の炭素数18留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物、菜種油の炭素数18～22留分由来の脂肪酸メチルエステル混合物、又はそれらの2以上の混合物である請求項1～3のいずれか一項に記載の脂肪酸ポリオキシエチレンメチルエーテルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/047012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C67/29(2006.01) i, B01J21/10(2006.01) i, C07C69/24(2006.01) i,
C07C69/58(2006.01) i, C07B61/00(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07C67/29, B01J21/10, C07C69/24, C07C69/58, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/113985 A1 (LION CORP.) 11 October 2007, claims, paragraphs [0009], [0021], [0024], [0052]-[0076] & KR 10-2008-0106565 A	1-4
X	WO 2008/078768 A1 (LION CORP.) 03 July 2008, claims 1-7, paragraphs [0013], [0015], [0020]-[0024] & MY 159968 A	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 March 2019 (15.03.2019)	Date of mailing of the international search report 26 March 2019 (26.03.2019)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C67/29(2006.01)i, B01J21/10(2006.01)i, C07C69/24(2006.01)i, C07C69/58(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C67/29, B01J21/10, C07C69/24, C07C69/58, C07B61/00</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2019年											
日本国実用新案登録公報	1996-2019年											
日本国登録実用新案公報	1994-2019年											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2007/113985 A1 (ライオン株式会社) 2007.10.11, 請求の範囲、段落 [0009]、[0021]、[0024]、[0052] - [0076] & KR 10-2008-0106565 A</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2008/078768 A1 (ライオン株式会社) 2008.07.03, 請求項 1-7、段落 [0013]、[0015]、[0020] - [0024] & MY 159968 A</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2007/113985 A1 (ライオン株式会社) 2007.10.11, 請求の範囲、段落 [0009]、[0021]、[0024]、[0052] - [0076] & KR 10-2008-0106565 A	1-4	X	WO 2008/078768 A1 (ライオン株式会社) 2008.07.03, 請求項 1-7、段落 [0013]、[0015]、[0020] - [0024] & MY 159968 A	1-4
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X	WO 2007/113985 A1 (ライオン株式会社) 2007.10.11, 請求の範囲、段落 [0009]、[0021]、[0024]、[0052] - [0076] & KR 10-2008-0106565 A	1-4										
X	WO 2008/078768 A1 (ライオン株式会社) 2008.07.03, 請求項 1-7、段落 [0013]、[0015]、[0020] - [0024] & MY 159968 A	1-4										
<p>☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p>☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>15.03.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.03.2019</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>三上 晶子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>										
		4H	1151									